1/1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr:

1992-350557 [43]

Sec. Acc. CPI:

C1992-155602

Sec. Acc. Non-CPI:

N1992-267246

Title:

Conductive conjugated polymer for electronic, electro=optical systems, etc. - comprising fused ring system with alternate rings of cyclopentane, thiophene, pyrrole or furan (derivs.)

Derwent Classes:

A26 A85 L03 U11 X12

Patent Assignee:

(WACK) WACKER CHEM GMBH (FARH) HOECHST AG

Inventor(s):

MUELLEN K; SCHERF U; MULLEN K

Nbr of Patents:

8

Nbr of Countries:

16

Patent Number:

DE4111878 A 19921015 DW1992-43 C08G-061/10 10p * AP: 1991DE-4111878 19910411

WO9218552 A1 19921029 DW1992-46 C08G-061/02 Eng 53p

AP: 1991WO-EP02432 19911217

DSNW: JP US

DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE

🔁 JP05508882 W 19931209 DW1994-03 C08G-061/02 8p

FD: Based on WO9218552

AP: 1991WO-EP02432 19911217; 1992JP-0501002 19911217

EP-579604 A1 19940126 DW1994-04 C08G-061/02 Ger

FD: Based on WO9218552

AP: 1991WO-EP02432 19911217; 1992EP-0901951 19911217

DSR: DE FR IT NL

EP-579604 B1 19950329 DW1995-17 C08G-061/02 Ger 14p

FD: Based on WO9218552

AP: 1991WO-EP02432 19911217; 1992EP-0901951 19911217

DSR: DE FR IT NL

DE59105064 G 19950504 DW1995-23 C08G-061/02

FD: Based on EP-579604; Based on WO9218552

AP: 1991DE-5005064 19911217; 1991WO-EP02432 19911217; 1992EP-

0901951 19911217

🖾 JP96026123 B2 19960313 DW1996-15 C08G-061/02 14p

FD: Based on JP5508882; Based on WO9218552

AP: 1991WO-EP02432 19911217; 1992JP-0501002 19911217

ÜUS5679760 A 19971021 DW1997-48 C08G-006/00 8p AP: 1993US-0104104 19930812; 1995US-0410004 19950321

Priority Details:

1991DE-4111878 19910411

Citations:

EP-191726; EP-218093; EP-357059; EP--99984; US4452725 8.Jnl.Ref

IPC s:

C08G-006/00 C08G-061/02 C08G-061/10 C08G-061/12 C08G-067/00 C08G-073/06 C08G-075/00 H01B-001/12

Abstract:

DE4111878 A

Polymers have a system of conjugated double bonds, built-up from homo and/or heterocyclic rings bonded together pairwise so that each ring is connected to the neighbouring ring at two vicinal ring atoms. One of the bonds is a direct chemical bond between two rings and the other is via a C, S, O or N atom, forming a fused system with 5-membered rings in the alternate positions.

Also claimed is the prepn. of the polymers by polymerising cpd(s). of formula (II) with 9 cpd(s). of formula (III) in the presence of a heavy metal (cpd.); reducing the carbonyl gps. to carbinol gps.; ring-closing and opt. dehydrating and adding dopant. In formula, two of R1-R4 = halogen, pref. Br, and the rest are -C(R)=0; two of R5-R8 = -B(OR)2 and the rest are R; D, M = bond or C-R; R = H or opt. substd. 1-20C hydrocarbon; E, T = S or O, N-R or if D or M in the same ring is C-R, can be C-R; In each ring, one of G, L = bond and the other is a gp. CR2, and pref. one R is H.

Pref. the polymer is of formula (I).

USE - Used in electrical, electronic and optoelectronic parts. (claimed). (Dwg. 0/0)

EP Equiv. Abstract:

EP-579604 B

Polymers having an extended system of conjugated double bonds, built up

from homocyclic and/or heterocyclic rings which are each bonded to one another in pairs, so that each ring is linked to the two adjacent rings through in each case two vicinal ring atoms, characterised in that one of these links is formed by a chemical bond to a ring atom of the adjacent ring and the other is formed via a carbon, oxygen, nitrogen or sulphur atom to an atom of the adjacent ring which is vicinal to the above-mentioned ring atom. (Dwg.0/0)

US Equiv. Abstract:

US5679760 A

A polymer having recurring units of the formula (1) in which D, M, E and T, independently of one another, are each a radical of the formula C-R in which C is a carbon atom, and R are identical or different radicals, of the group consisting of hydrogen atoms and optionally substituted C1- to C20-hydrocarbon radicals, where in each ring one of G and L is a single chemical bond, and in each ring the group G and L which is not a single bond is a radical of the formula CR2, where at least one of the radicals R is a hydrogen atom. (Dwg.0/0)

Manual Codes:

EPI: U11-A08B U11-A09 X12-D01C1

Update Basic:

1992-43

Update Equivalents:

1992-46; 1994-03; 1994-04; 1995-17; 1995-23; 1996-15; 1997-48 Search statement 5

Internationale Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C08G 61/02, 61/12, H01B 1/12

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/18552

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

29. Oktober 1992 (29.10.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP91/02432

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Dezember 1991 (17.12.91)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 11 878.2

11. April 1991 (11.04.91)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WAK-KER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLEN, Klaus [DE/ DE]; Draiserstr. 82b, D-6500 Mainz-Bretzenheim (DE). SCHERF, Ullrich [DE/DE]; Rathausstr. 14, D-6503 Mainz-Kastell (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMERS WITH CONJUGATED DOUBLE BONDS

(54) Bezeichnung: LEITERPOLYMERE MIT KONJUGIERTEN DOPPELBINDUNGEN

(57) Abstract

The present invention relates to polymers with an extended system of conjugated double bonds constructed as homo and/ or heterocyclic rings which are interlinked in pairs so that one ring is joined to the neighbouring one at two adjacent atoms in the ring, in which one of these connections is made by a chemical bond to a ring atom of the neighbouring ring and the other via a carbon, nitrogen, oxygen or sulphur atom to an atom of the neighbouring ring adjacent said ring atom, their production and use in electrical, electronic and opto-electronic components.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere mit einem ausgedehntem System von konjugierten Doppelbindungen, aufgebaut aus homo- und/oder heterozyklischen Ringen, welche jeweils paarweise miteinander verbunden sind, so daß jeweils ein Ring an zwei vicinalen ringständigen Atomen mit dem benachbarten Ring verknüpft ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine dieser Verknüpfungen durch eine chemische Bindung zu einem ringständigen Atom des Nachbarringes und die andere über ein Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom zu einem dem oben genannten ringständigen Atom vicinalem Atom des Nachbarrings erfolgt, deren Herstellung und Verwendung in elektrischen, elektronischen und optoelektronischen Bauteilen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCI veröffentlichen.

AT AU BB BE BF BG BJ CCF CCH CCM CS DE*	Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brastlien Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Cöte d'Ivoire Kamerun Tschechoslowakei Deutschland Dänemark Spanien	FI FR GA GB GN GR HU IE IT JP KP KR LI LK LU MC MC MI MI	Finnland Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Gulnea Griechenland Ungarn Irland Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Luxentburg Monaco Madagaskar Mali	MN MR MW NL NO PL RO SD SE SN SU TD TG US	Mongolei Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Polen Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Senegal Soviet Union Tschad Togo Vereinigte Staaten von Amerika
---	---	--	---	--	---

Leiterpolymere mit konjugierten Doppelbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polymere mit konjugierten Doppelbindungen, welche aus Carbo- und/oder heterozyklischen Ringen aufgebaut sind und jedes dieser Ringe mit jedem ihm benachbarten Ring an zwei Bindungsstellen in Art einer Leiter verknüpft sind (Leiterpolymere).

Stand der Technik

Polypyrrole und deren Copolymere sind u.a. in EP-A-99 984 beschrieben. In EP-A-218 093 sind Polymere mit konjugierten Doppelbindungen geschildert, in denen (hetero) - aromatische Kerne jeweils durch ein Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind.

Leiterpolymere mit konjugierten Doppelbindung entstehen bekanntlich beim Graphitieren von Polyacrylnitril oder bei der
Pyrolyse dieses Polymers in Gegenwart von dehydrierenden Katalysatoren und sind als "Black Orlon" bekannt ("ORLON" ist
ein eingetragenes Warenzeichen der E. I. Du Pont de Nemours
Co.). Gemäß der für dieses Polymer vorgeschlagenen Konstitution besteht es aus Dihydropyrroleinheiten, welche mit jeder
Nachbareinheit sowohl durch eine Methingruppe als auch durch
ein Stickstoffatom verbunden sind. Durch intramolekularen
Ringschluß in Poly(vinylmethylketon) entsteht ein Polymer
aus Tetrahydrobenzoleinheiten, die mit jeder Nachbareinheit

sowohl durch eine Methylen- als auch durch eine Methingruppe miteinander verbunden ist.

<u>Aufqabe</u>

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Synthese neuer Stoffe, insbesondere neuer Zwischenprodukte zur Herstellung von elektrisch leitfähigen oder nichtlineare optische Eigenschaften besitzender Polymere. Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zur Herstellung von Polymeren bereitzustellen. Desgleichen war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Polymere darzustellen. Schließlich war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dünne Schichten auf Substraten herzustellen, die für den Einsatz der Polymere für optische, elektrooptische und elektronische Zwecke geeignet sind.

Die vorstehend genannten Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung gelöst durch Polymere mit einem ausgedehntem System von konjugierten Doppelbindungen, aufgebaut aus homound/oder heterozyklischen Ringen, welche jeweils paarweise miteinander verbunden sind, so daß jeweils ein Ring an zwei vicinalen ringständigen Atomen mit dem benachbarten Ring verknüpft ist, dadurch gekennzeichnet,

daß eine dieser Verknüpfungen durch eine chemische Bindung zu einem ringständigen Atom des Nachbarringes und die andere über ein Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom zu einem dem oben genannten ringständigen Atom vicinalem Atom des Nachbarrings erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Polymere unterscheiden sich von den obenstehend als Stand der Technik geschilderten Leiterpolymere dadurch, daß die Einheiten jeweils sowohl durch eine chemische Bindung als auch über ein Atom als Brücke mitein-

ander verbunden sind. Durch diese Art der Verknüpfung entsteht ein Fünfring und nicht - wie in den bekannten Leiterpolymeren - ein Sechsring.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polymere aufgebaut aus Einheiten der Formel (1)

$$\left[\begin{array}{c} \mathcal{I} \\ \mathcal{I} \\$$

worin bedeuten

- D und M unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder ein Rest der Formel C-R, wobei C für ein Kohlenstoffatom steht und
- R gleiche oder verschiedene Reste sind, nämlich Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte C_1 bis $C_{2,0}$ -Kohlenwasserstoffreste,
- E und T unabhängig voneinander jeweils ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, ein Rest der Formel N-R, oder, falls der zum gleichen Ring gehörige Rest D bzw. M ein Rest der Formel C-R ist, auch ein Rest der Formel C-R sein kann, pro Ring jeweils einer der Reste
- G und L eine chemische Einfachbindung ist und pro Ring derjenige der Reste G und L, der keine Einfachbindung bedeutet, ein Rest der Formel CR₂ ist, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R ein Wasserstoffatom ist,

oder können durch Dehydrierung von aus Einheiten der Formel (1) aufgebauten Polymeren hergestellt werden.

Bevorzugt als erfindungsgemäße Polymere sind solche, die aus Einheiten der Formeln (4), (5) und/oder (6) aufgebaut sind bzw. die aus diesen Polymeren Entfernung von zwei Wasserstoffatomen pro Einheit (Dehydrierung) darstellbaren Polymere.

$$\begin{bmatrix} \mathcal{D} & \mathcal{M} & \mathcal{R} & \mathcal{R}$$

Vorzugsweise ist in der obigen Formel (1) pro Ring jeweils einer der Reste G und L eine chemische Bindung, während der jeweils andere Rest ein Rest der Formel CHR ist.

Vorzugsweise sind die Reste D und E Reste der Formel C-R.

Vorzugsweise sind die Reste M und T Reste der Formel C-R.

Bevorzugt als erfindungsgemäße Polymere sind solche, welche aus Einheiten der Formeln (7), (8), (9), (10), (11) und/oder (12) aufgebaut sind.

$$\begin{bmatrix} R & R \\ R & R & R \end{bmatrix}$$

Beispiele für Reste R sind Wasserstoffatome; Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n- Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Oktylreste, wie der n-Oktylrest und iso-Oktylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylreste,

wie der n-Oktadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohe-xyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der β-Phenylethylrest;

Beispiele für substituierte Reste R sind Cyanalkylreste, wie der ß-Cyanethylrest, und halogenierte Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Die erfindungsgemäßen Polymere können Dotierungsmittel enthalten. Durch Zusatz von solchen bekannten Dotierstoffen kann die Leitfähigkeit der Polymeren erhöht werden.

Beispiele für Dotierungsmittel sind Alkalimetalle, wie Natrium oder Kalium; Protonensäuren wie H₂SO₄, HClO₄, H₂Cr₂O₇, HJ und HNO₃; Lewis-Säuren wie SbCl₅, AsCl₅, TiCl₄, FeCl₃, SnCl₄, ZnCl₂, AsF₅ und Halogen, wie z.B. Jod. Die Behandlung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit Dotierungsmittel (n) wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man die Dämpfe oder Lösungen des Dotierungsmittels auf die Polymeren einwirken läßt. Meist arbeitet man bei etwa 10 bis 30°C, meist unter Feuchtigkeitsausschluß, oft unter Luftausschluß. Die dotierten Polymere enthalten vorzugsweise von 0,01 bis 30, insbesondere von 0,1 bis 20 Gew.-% Dotierungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch feinverteilt in einem weiteren Polymer vorliegen. Sie können u.a. in der Matrix eines thermoplastischen Polymers verteilt sein. Die Herstellung solcher Polymermischungen ist in EP-A-357 059 beschrieben. Durch die Verteilung der erfindungsgemäßen Polymere in der Matrix eines weiteren Polymers können die Verarbeitbarkeit und die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere verbessert werden.

Verfahren

Die erfindungsgemäßen Polymerer können hergestellt werden, indem man

(A) mindestens eine Verbindung der Formel (2)

$$\mathbb{R}^{4} \setminus \mathbb{D} \setminus \mathbb{R}^{2}$$

$$\mathbb{R}^{5} \setminus \mathbb{R}^{3}$$

$$(2)$$

mit mindestens einer Verbindung der Formel (3)

$$\begin{array}{ccc}
\mathbb{R}^{5} & \mathbb{R}^{6} \\
\mathbb{R}^{7} & \mathbb{R}^{7}
\end{array}$$
(3)

in Gegenwart mindestens eines Schwermetalles und/oder dessen Verbindungen polymerisiert

wobei in den obigen Formeln (2) und (3) zwei der Reste

- R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Halogenatome, vorzugsweise Bromatome sind und die beiden übrigen der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Reste der Formel -C(R)=0 sind, und zwei der Reste
- R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ Reste der Formel -B(OR)₂ sind und die beiden übrigen der Reste R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils eine der Bedeutungen vom Rest R haben und D, E, M, R und T die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben,

- (B) die Carbonylgruppen in an sich bekannter Weise zu Carbinolgruppen reduziert,
- (C) das so erhaltene Polymer unter Zyklisierung an den Carbinolgruppen kondensiert und gegebenenfalls
- (D) das so erhaltenen Polymer in an sich bekannter Weise dehydriert, und, falls erwünscht,
- (E) dem Polymer Dotierungsmittel zusetzt.

Als in Schritt (A) eingesetzte Schwermetalle und/oder deren Verbindungen sind die als Hydrierungskatalysatoren bekannten Metalle und Metallverbindungen, insbesondere Palladium und Nickel deren Verbindungen bevorzugt.

Die Reduktion in Schritt (B) wird vorzugsweise durch ein Metallhydrid oder eine metallorganische Verbindung bewirkt. Bevorzugte Metallhydride sind Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid und Natriumborhydrid. Bevorzugte metallorganische Verbindungen sind Metallalkyle, wie n-Butyllithium, sec.Butyllithium, t.-Butyllithium, Phenyllithium, sowie Grignardreagentien.

Schritt (C) erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von mindestens einer Brönstedt- oder Lewis-Säure, insbesondere in Gegenwart einer Lewis-Säure.

Beispiele für Lewis-Säuren sind, wie BF3, AlCl3, TiCl3, SnCl4, SO3, PCl5, POCl3, FeCl3 und dessen Hydrate und ZnCl2; Beispiel für Brönstedt-Säuren sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Phosphorsäuren, wie ortho-, meta- und Polyphosphorsäuren, Borsäure, selenige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Propionsäure, Halogenessigsäuren, wie Trichlor- und Trifluoressigsäure, Oxalsäure, p-

Toluolsulfonsäure, saure Ionenaustauscher, saure Zeolithe, säureaktivierte Bleicherde, säureaktivierter Ruß, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff und dergleichen mehr.

Schritt (D) kann in Gegenwart bekannter Oxydationsmittel durchgeführt werden. Als solche Oxydationsmittel können auch oxydativ wirkende Dotierungsmittel verwendet werden, was eine weitere Dotierung erübrigt. In Schritt (D) wird vorzugsweise unter Schutzgas gearbeitet, um den Zutritt von Sauerstoff während der Reaktion zu vermeiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Die Bezeichnung Lösungsmittel bedeutet nicht, daß sich alle Reaktionskomponenten in diesem lösen müssen. Die Reaktion kann auch in einer Suspension oder Emulsion eines oder mehrerer Reaktionspartner durchgeführt werden. Die Reaktion kann auch in einem Lösungsmittelgemisch mit einer Mischungslücke ausgeführt werden, wobei in jeder der Mischphasen jeweils mindestens ein Reaktionspartner löslich ist.

Verwendung

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit auf und besitzen nicht linear optische Eigenschaften.

Sie können in elektrischen, elektronischen und optoelektronischen Bauteilen eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

- a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen;
- b) alle Drücke 0,10 MPa (abs.);
- c) alle Temperaturen 20° C .
- d) die Gelpermeationschromatogramme mit Polystyrol geeicht.

<u>Beispiele</u>

Beispiel 1

(A) Zu einer Lösung von 0,725 g 4.4"-Didecyl-2'.5'-dibromterephtalophenon (1mMol) und 0,334 g 2.5-Dihexyl-1.4-phenylendiboronsäure (1mMol) in 5 ml Toluol wurden unter Inertgas 5 ml 2N Natriumcarbonatlösung gegeben. Die so hergestellte Mischung wurde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 30 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (0,026 mMol) in 5 ml Toluol zugegeben. Nach 24 h Sieden unter Rückfluß wurde das gebildete Polymer durch Eingießen in Aceton gefällt, sauer gewaschen und in wenig Toluol aufgenommen. Nach Trocknen der Lösung, einengen und erneuter Fällung durch Aceton

werden 535 mg des Polymers der nachfolgenden Formel (13), wobei R=n-Decyl und R'=n-Hexyl.

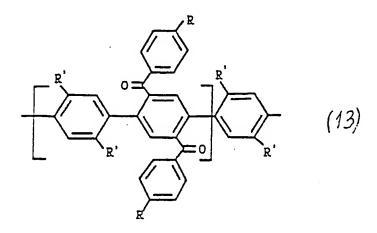
Ausbeute: 66% der Theorie.

Elementaranalyse: berechnet: C: 86,08 %; H: 9,96 %;

gefunden : C: 85,85 %; H: 10,19 %;

Molmasse gemäß Gelpermeationschromatogramm:

Zahlenmittel (M_n) : 6500 ; Gewichtsmittel: (M_w) : 8700 .



(B) 200 mg (0,024 mMol) des gemäß (A) hergestellten Polymers wurden mit LiAlH4 in 40 ml Toluol/Tetrahydrofuran (1:1) reduziert. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das überschüssige Hydrid vorsichtig zersetzt, mit 2 N Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet, das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, das Polymer in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und in Wasser gefällt. Erhalten wurden 167 mg des Polymers der nachstehenden Formel (14).

Ausbeute: 84 % der Theorie.

Elementaranalyse: berechnet: C: 85,66 %; H: 10,41 %;

gefunden : C: 84,12 %; H: 10,59 %;

Molmasse gemäß Gelpermeationschromatogramm:

Zahlenmittel (M_n) : 5100 ; Gewichtsmittel: (M_w) : 8000

$$\begin{array}{c|c}
R \\
H O \\
R'
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R \\
P \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
A + 1 \\
P \\
\end{array}$$

(C) 76 mg (0,0934 mMol) des gemäß (B) erhaltenen Polymers wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 300 mg (2,11 mMol) Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt. Nach 5 min wurden 20 ml Ethanol und schließlich 50 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingeengt. Nach Fällung durch Aceton wurden 62 mg eines Polymers der nachstehenden Formel (15) erhalten.

Ausbeute: 85 % der Theorie.

Elementaranalyse: berechnet: C: 89,63 %; H: 10,37 %;

gefunden : C: 88,77 %; H: 11,20 %;

Molmasse gemäß Gelpermeationschromatogramm:

Zahlenmittel (M_n) : 6200 ; Gewichtsmittel: (M_w) : 8300

$$\begin{array}{c|c}
R \\
H \\
R
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R \\
\hline
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R \\
\hline
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R \\
\hline
\end{array}$$

(D) 50 mg (0,0643 mMol) des gemäß (C) erhaltenen Polymers wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst und solange mit einer 0,1 N Lösung von SbCl5 in Dichlormethan versetzt, bis die anfänglich auftretende starke Violettfärbung der Lösung zugunsten einer schwach grünlichen Färbung verschwand. Dann wurden 20 ml Wasser unter Stickstoff zugesetzt und 10 min gut gerührt. Die organische Phase wurde mit Wasser nachgewaschen, filtriert und getrocknet. Die Aufarbeitung der Lösung liefert Polymer der nachstehenden Formel (16) als violetten Film oder Niederschlag.

Beispiel 2:

(A) Eine Lösung vom 0,725 g (1mMol) 4.4"-Didecyl-4'.6'-di-brom-isophthalophenon und 0,334 (1 mMol) 2.5-Dihexyl-1.4-phenylendiboronsäure in 5 ml Toluol wurde unter Inertgas zu 5 ml 2N Natriumcarbonatlösung gegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluß erhitzt und dann mit 30 mg (0,026 mMol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) in 5 ml Toluol versetzt. Nach 24 h Sieden unter Rückfluß wurde die Mischung in Methanol gegossen, das so ausgefällte Polymer in wenig Toluol aufgenommen, die Lösung getrocknet und eingeengt. Nach Umfällen mit Methanol wurden 620 mg des Polymers der nachstehenden Formel (17) (R=n-Decyl; R'=n-Hexyl) erhalten.

Ausbeute: 77 % der Theorie.

Molmasse gemäß Gelpermeationschromatogramm:

Zahlenmittel (M_n) : 5200 ; Gewichtsmittel: (M_w) : 7100

$$\begin{array}{c|c}
R \\
O \\
R'
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R' \\
R'
\end{array}$$

(B) Zu einer Lösung von 600 mg (0,741 mMol) des gemäß (A) hergestellten Polymers in 50 ml Toluol wurde eine Suspension von 210 mg (5,52 mMol) LiAlH4 in Tetrahydrofuran getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das überschüssige Hydrid vorsichtig zersetzt und die Mischung mit 2N Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet, das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, das Polymer in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und in Wasser ausgefällt. Erhalten wurden 530 mg des Polymers der nachstehenden Formel (18).

Ausbeute: 88 % der Theorie.

(C) 500 mg (0,615 mMol) des gemäß (B) hergestellten Polymers wurden in 30 ml Dichlormethan gelöst und mit 1,8 g (12,7 mMol) Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt. Nach 5 min wurden der Mischung unter Rühren 10 ml Ethanol und schließlich 50 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingeengt. Aus Aceton wurden 430 mg des Polymers der nachstehenden Formel (19) gefällt. Ausbeute: 90 % der Theorie.

$$\begin{array}{c|c}
R' & H \\
R' & H
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R' & H
\end{array}$$

(D) Eine Lösung von 50 mg (0,0643 mMol) des gemäß (C) hergestellten Polymers in 20 ml Dichlormethan wurde solange mit 0,1N SbCl₅-Lösung in Dichlormethan versetzt, bis die anfänglich auftretende schwache Violettfärbung der Lösung zugunsten einer Grünfärbung verschwand. Dann wurden 20 ml Wasser unter Stickstoff zugesetzt und 20 min gut gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet. Die Aufarbeitung dieser Lösung lieferte Polymer der nachstehenden Formel (20) als schwach violett gefärbten Film oder Niederschlag.

$$\begin{array}{c|c}
R' \\
R' \\
R'
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R' \\
R'
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R' \\
R'
\end{array}$$

Patentansprüche

Doppelbindungen, aufgebaut aus homo- und/oder heterozyklischen Ringen, welche jeweils paarweise miteinander verbunden sind, so daß jeweils ein Ring an zwei vicinalen ringständigen Atomen mit dem benachbarten Ring verknüpft ist,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine dieser Verknüpfungen durch eine chemische Bindung zu einem ringständigen Atom des Nachbarringes und die andere über ein Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom zu einem dem oben genannten ringständigen Atom vicinalem Atom des Nachbarrings erfolgt.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, aufgebaut aus Einheiten der Formel (1)

$$\left[\begin{array}{c} \mathcal{I} \\ \mathcal{I} \\ \mathcal{I} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \mathcal{I} \\ \mathcal{I} \\ \mathcal{I} \end{array} \right] \left(\begin{array}{c} \mathcal{I} \\ \mathcal{I} \\ \mathcal{I} \end{array} \right)$$

worin bedeuten

- D und M unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder ein Rest der Formel C-R, wobei C für ein Kohlenstoffatom steht und
- R gleiche oder verschiedene Reste sind, nämlich Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte C_1 bis $C_{2,0}$ -Kohlenwasserstoffreste,
- E und T unabhängig voneinander jeweils ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, ein Rest der Formel N-R, oder, falls der zum gleichen Ring gehörige Rest D bzw. M ein Rest der

Formel C-R ist, auch ein Rest der Formel C-R sein kann, pro Ring jeweils einer der Reste

G und L eine chemische Einfachbindung ist
und pro Ring derjenige der Reste G und L, der keine Einfachbindung bedeutet, ein Rest der Formel CR2 ist, wobei
vorzugsweise mindestens einer der Reste R ein Wasserstoffatom ist,

sowie gegebenenfalls durch Dehydrierung dieser Polymere herstellbare Polymere.

- 3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, welches 0,01 bis 30 Gewichtsprozent Dotierungsmittel enthält.
- Verfahren zur Herstellung von Polymeren gemäß Anspruch 1
 oder 3, wobei man
 - (A) mindestens eine Verbindung der Formel (2)

$$\begin{array}{ccc}
\mathbb{R}^4 & \mathbb{D} & \mathbb{R}^2 \\
\mathbb{R}^7 & \mathbb{E} & \mathbb{R}^3
\end{array}$$
(2)

mit mindestens einer Verbindung der Formel (3)

in Gegenwart mindestens eines Schwermetalles und/oder dessen Verbindungen polymerisiert

wobei in den obigen Formeln (2) und (3) zwei der Reste \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 und \mathbb{R}^4 Halogenatome, vorzugsweise Bromatome sind

und die beiden übrigen der Reste \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 und \mathbb{R}^4 Reste der Formel $-\mathbb{C}(\mathbb{R})=0$ sind, und zwei der Reste

- R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ Reste der Formel -B(OR)₂ sind und die beiden übrigen der Reste R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils eine der Bedeutungen vom Rest R haben und D, E, M, R und T die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben,
 - (B) die Carbonylgruppen in an sich bekannter Weise zu Carbinolgruppen reduziert,
 - (C) das so erhaltene Polymer unter Zyklisierung an den Carbinolgruppen kondensiert und gegebenenfalls
 - (D) das so erhaltenen Polymer in an sich bekannter Weise dehydriert, und, falls erwünscht,
 - (E) dem Polymer Dotierungsmittel zusetzt.
- 5. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder nach dem Verfahren gemäß Anspruch 4 herstellbare Polymere, welche feinverteilt in einem weiteren Polymer vorliegen.
- 6. Verwendung des Polymers gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 5 oder des gemäß Anspruch 4 oder 5 herstellbaren Polymeren in elektrischen, elektronischen und optoelektronischen Bauteilen.



Internal application No.
PCT/EP 92/02432

Int.Cl	1. ⁵				
According	to International Patent Classification (IPC) or to bot	h national classification and IPC			
	LDS SEARCHED				
Minimum d	locumentation searched (classification system followed l	by classification symbols)			
Int.C	1. ⁵				
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included in the	ne fields searched		
Electronic d	lata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, search	terms used)		
c. Docu	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where	appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	EP,A1,0099984 (BASF AKTIENGES) 1984, see the whole docume	1-6			
A	EP,A2,0191726 (CIBA-GEIGY AG) see the whole document	1-6			
А	EP,A1,0218093 (WACKER-CHEMIE (GMBH) 15 April 1987,	1-6		
А	A EP,A2, 0357059 (WACKER-CHEMIE GMBH) 07 Mar see the whole document		1-6		
A US,A,4452725 (WELLINGHOFF ET A		AL) 05 June 1984,	1–6		
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
"A" documen	categories of cited documents: and defining the general state of the art which is not considered	"T" later document published after the interdate and not in conflict with the application the principle or theory underlying the	cation but cited to understand		
"E" earlier de	"E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the				
"O" document means	claimed invention cannot be step when the document is documents, such combination to art				
P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family					
Date of the a	Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report				
03 April 1992 (03.04.92) 20 March 1992 (20.03.92)					
	Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer				
	EUROPEAN PATENT OFFICE				
Facsimile No.		Telephone No.			

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/02432

SA

54267

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP fite on The European Patent office is in no way liable for theseparticulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	· Patent family member(s)		Publication date
EP-A1- 0099984	08/02/84	DE-A- JP-A- US-A-	3223544 59018726 4568483	29/12/83 31/01/84 04/02/86
EP-A2- 0191726	20/08/86	JP-A- US-A-	61168651 4771111	30/07/86 13/09/88
EP-A1- 0218093	15/04/87	DE-A- JP-A- SU-A- US-A-	3531600 62059628 1655302 4729851	05/03/87 16/03/87 07/06/91 08/03/88
EP-A2- 0357059	07/03/90	DE-A- JP-A-	3829753 2113054	15/03/90 25/04/90
US-A- 4452725	05/06/84	CA-A- EP-A- JP-A- US-A-	1193850 0104059 59084917 4499008	24/09/85 28/03/84 16/05/84 12/02/85

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/02432

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) 6						
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klasssifikation und der IPC Int.CIS C 08 G 61/02, 61/12, H 01 B 1/12						
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE						
Recherchlerter Mindestprüfstoff ⁷						
	Klassifikationssystem Klassifikationssymbole					
C 08 G; H 01 B						
Recherchierte nicht z	rum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸	oweit diese				
		•				
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN 9						
Art * Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ ,soweit erforder	lich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³				
A EP, A1, 0099984 (BASF AKTIENGE 8 Februar 1984, siehe Dokument insgesamt	SELLSCHAFT)	1-6				
A EP, A2, 0191726 (CIBA-GEIGY AG siehe Dokument insgesamt	2) 20 August 1986,	1-6				
A EP, A1, 0218093 (WACKER-CHEMIE 15 April 1987, siehe Dokument insgesamt	1-6					
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: *A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedalum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentlamitie ist BESCHEINIGUNG						
atum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts						
0. März 1992	0 3. 04. 93					
nternationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bedfensteten					
Europäisches Patentamt	7700					

			91/02432
	SCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHU (Fortsetzung von Blatt 2)	Nichan Zalia	Betr. Anspruch Nr.
Art -	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßge EP, A2, 0357059 (WACKER-CHEMIE GMBH) 7 März 1990,	DUCUEN 16118	1-6
	siehe Dokument insgesamt		
A	US, A, 4452725 (WELLINGHOFF ET AL) 5 Juni 1984, siehe Dokument insgesamt		1-6
	Stene Dokument Insgesamt		
			•
	,		
	_5		
	••••••••••••••••••••••••••••••••••••••		
· · · · · ·			1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/02432

SA

54267

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/02/92 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

lm Recherchenbericht angeführtes Palentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0099984	08/02/84	DE-A- JP-A- US-A-	3223544 59018726 4568483	29/12/83 31/01/84 04/02/86
EP-A2- 0191726	20/08/86	JP-A- US-A-	61168651 4771111	30/07/86 13/09/88
EP-A1- 0218093	15/04/87	DE-A- JP-A- SU-A- US-A-	3531600 62059628 1655302 4729851	05/03/87 16/03/87 07/06/91 08/03/88
EP-A2- 0357059	07/03/90	DE-A- JP-A-	3829753 2113054	15/03/90 25/04/90
US-A- 4452725	05/06/84	CA-A- EP-A- JP-A- US-A-	1193850 0104059 59084917 4499008	24/09/85 28/03/84 16/05/84 12/02/85